

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 1 月 17 日 (17.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/04559 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 25/02, 51/04, 33/06 野口町長砂 1080 Hyogo (JP). 陳やくしゅう (CHIN, Yakushu) [JP/JP]; 〒673-0018 兵庫県明石市西明石北町 3-3-26 Hyogo (JP). 角倉 護 (KADOKURA, Mamoru) [JP/JP]; 〒671-1242 兵庫県姫路市網干区浜田 1004-33 Hyogo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/05873
- (22) 国際出願日: 2001 年 7 月 6 日 (06.07.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 朝日奈宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目 2 番 22 号 NS ビル Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2000-210355 2000 年 7 月 11 日 (11.07.2000) JP (81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, KR, SG, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL, TR).
- (72) 発明者; および 添付公開書類:
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永田巨雄 (NAGATA, Norio) [JP/JP]; 〒675-0016 兵庫県加古川市 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: TRANSPARENT IMPACT-RESISTANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 透明耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物

(57) Abstract: An aromatic vinyl resin composition comprising: (A) 5 to 40 wt.% graft copolymer which is obtained by polymerizing (a4) 60 to 15 parts by weight of a vinyl monomer in the presence of 40 to 85 parts by weight of rubber particles (the sum of the monomer and the rubber is 100 parts by weight) having a particle diameter of 3,500 to 20,000 Å obtained by adding a copolymer having acid groups to a latex of a rubber formed from (a1) 50 to 100 wt.% diene monomer, (a2) 50 to 0 wt.% vinyl monomer, and (a3) 0 to 3 wt.% crosslinking monomer to coagulate and enlarge the rubber particles, the amount of the acid group-containing copolymer being 0.1 to 15 parts by weight per 100 parts by weight of the rubber; and (B) 95 to 60 wt.% aromatic vinyl resin obtained from (b1) 40 to 100 wt.% aromatic vinyl compound, (b2) 60 to 0 wt.% methacrylate, and (b3) 0 to 20 wt.% other vinyl monomer. The composition gives a molding with improved impact resistance while having intact properties of the aromatic vinyl resin, such as heat resistance and transparency.

[続葉有]



(57) 要約:

(A) (a1)ジエン系単量体50～100重量%、(a2)ビニル単量体50～0重量%、(a3)架橋性単量体0～3重量%からなる粒子径500～3000Åのゴムラテックスに、該ゴム100重量部に対して酸基含有共重合体0.1～15重量部を加えてゴム粒子を凝集肥大させた粒径3500～20000Åのゴム粒子40～85重量部の存在下に(a4)ビニル単量体60～15重量部（ゴムとの合計が100重量部）を重合させて得られるグラフト共重合体5～40重量%と、(B) (b1)芳香族ビニル化合物40～100重量%、(b2)メタクリレート60～0重量%および(b3)その他のビニル系単量体0～20重量%からなる芳香族ビニル系樹脂95～60重量%よりなる芳香族ビニル系樹脂組成物であり、耐熱性、透明性などの芳香族ビニル系樹脂の特性を損なうことなく耐衝撃性の改良された成形品を与える。

明 細 書

透明耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物

技術分野

本発明は透明耐衝撃性熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、芳香族ビニル系樹脂が有する透明性を損なうことなく該樹脂に耐衝撃性を付与してなる、強度、透明性、加工性バランスの優れた樹脂組成物に関する。芳香族ビニル系樹脂成形体の強度、透明性が要求される分野での使用が可能で、たとえば照明カバー、各種透明容器、医療用器具などの様々な用途に適する。

背景技術

熱可塑性樹脂の中でも、芳香族ビニル系樹脂は用途の上でも大きな比率を占めている。その代表としては芳香族ビニル系単量体とメタクリル酸エステル単量体よりなる共重合体の樹脂がある。そのような樹脂は各種組成のものが市販されている。しかし、強度面では市場要求に対して充分でないのが一般的である。そのため、各種の方法で耐衝撃強度を向上させる手段が講じられる。たとえば特開昭52-8095号公報、特公昭55-7849号公報に見られるように、ゴムを樹脂構成のモノマーに溶解して塊状重合または懸濁重合させることにより耐衝撃性を上げる方法、また、特開昭54-153884号公報に見られるように、アクリル酸ブチルまたはブタジエンからなるゴム成分の存在下に共重合可能なビニル単量体などを乳化重合させて得られるゴム含有多層構造体を芳香族ビニル系樹脂に配合する方法、その他、特開昭55-157642号公報、特開昭56-70043号公報に見られるように、スチレン-ブタジエンブロック共重合

体に代表されるゴム成分を含んだブロック共重合体を芳香族ビニル系樹脂に混ぜる方法などが講じられている。しかし、前者は溶解度の面からゴムの含有量に制約があり、そのため強度発現が充分ではない。また、後者の方法は、従来よりあるゴム含有成分を用いて耐衝撃性を確保しようとする、添加量が他の特性を維持するに必要な範囲を超えて多くならざるを得ず問題をきたす。つまり、衝撃強度が確保できるところまでゴム量を多くすると、芳香族ビニル系樹脂の本来の特徴である剛性、耐熱性、透明性の低下をきたして実用的に使用しがたいものになる。そこで、基材樹脂の長所を損なうことなく、耐衝撃強度を付与することができればさらに多用途に使用されることが期待される。

しかして、本発明の目的は、芳香族ビニル系樹脂の持つ剛性、透明性などの特性を損なうことなく該樹脂に耐衝撃強度を付与することにある。

さらに本発明の目的は、耐衝撃性、剛性、耐熱性、加工性などの特性のバランスに優れた芳香族ビニル系樹脂組成物を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、芳香族ビニル単独重合体または芳香族ビニル化合物とアルキルメタクリレートの共重合体に、ジエン系ゴムラテックスにカルボキシル基含有共重合体ラテックスを添加することによってゴム粒子の粒径を肥大させた後、肥大化ゴム粒子の存在下にビニル系単量体成分を重合して得られるグラフト共重合体を配合することによって、芳香族ビニル単独重合体または芳香族ビニル化合物とアルキルメタクリレートの共重合体の成形体の透明性を著しく低下させることなく耐衝撃強度を改良し得ることを見出した。

しかして、本発明は、

(A) (a1) 共役ジエン系単量体 50～100 重量%、(a2) 共役ジエン系

単量体と共重合可能なビニル系単量体 50～0 重量%、(a3)架橋性単量体 0～3 重量%および(a4)連鎖移動剤 0～3 重量%を重合して得られる平均粒子径 500～3000 Å のラテックス状ジエン系ゴム粒子 100 重量部（固形分）に対して、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびクロトン酸よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の不飽和酸 5～25 重量%および該不飽和酸と共重合可能な単量体 95～75 重量%からなる酸基含有共重合体ラテックス 0.1～15 重量部（固形分）を加えてゴム粒子を凝集肥大させて得られる平均粒子径 3500～20000 Å のラテックス状ジエン系ゴム粒子 40～85 重量部（固形分）の存在下にビニル系単量体 60～15 重量部（ジエン系ゴム粒子とビニル系単量体の合計が 100 重量部）を重合させて得られるグラフト共重合体 5～40 重量%と、
(B) (b1)芳香族ビニル単量体 40～100 重量部、(b2)メタクリル酸エステル 60～0 重量部および(b3)それらと共重合可能な他のビニル系単量体 0～20 重量部、[(b1)、(b2)および(b3)の合計 100 重量部]を重合して得られる芳香族ビニル系重合体 95～60 重量%よりなる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

酸基含有共重合体は、不飽和酸 5～25 重量%、アルキル基の炭素数 1～12 のアルキルアクリレート 5～30 重量%、アルキル基の炭素数 1～12 のアルキルメタクリレート 20～80 重量%およびその他のビニル系単量体 0～40 重量%からなる共重合体が好ましい。

ジエン系ゴムとしては、共役ジエン系単量体とこれと共重合可能なビニル系単量体を含む単量体混合物の多段重合生成物であって、ジエン単量体単独または高濃度のジエン単量体を含有する層を有するジエン系ゴム粒子が好ましい。

酸基含有共重合体ラテックスは、好ましくは、まず不飽和酸低含量の単量体混合物 5～90 重量%を重合させ、ついで不飽和酸高含量の単量体混

合物 95～10 重量%を重合させて調製される。

グラフト共重合体 (A) と芳香族ビニル系共重合体 (B) の屈折率の差は、0.003 以下であることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明で使用するジエン系ゴムとしては、共役ジエン系単量体 (a1) 50～100 重量部、それと共重合可能なビニル系単量体 (a2) 0～50 重量部、架橋性単量体 (a3) 0～3 重量部および連鎖移動剤 (a4) 0～3 重量部 (合計 100 重量部) を共重合させて得られる。共役ジエン系単量体の代表例としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどがあげられる。これらは単独または2種以上組合わせて使用することができる。共重合可能なビニル系単量体としては、たとえばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどの芳香環を有するビニル単量体、メタクリル酸エステル化合物、とくにメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルなどのアルキルメタクリレート、アクリル酸エステル化合物、とくにアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、屈折率の高いものにアクリル酸 4-ヒドロキシブチルエステルなどのアルキルアクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニルなどがあげられる。これらは単独または2種以上組合わせて使用することができる。

成形体の透明性が要求される分野では、該ジエン系ゴムの存在下にビニル系単量体を重合して得られるグラフト共重合体 (A) の屈折率が、対象としている芳香族ビニル系樹脂 (B) の屈折率に合せる必要がある。芳香族ビニル系樹脂の屈折率が比較的高いために、使用されるジエン系ゴムとしては屈折率の調整面から芳香環を有するビニル単量体を含有するジエン系ゴムが有効であり、スチレン-ブタジエン共重合体の実用的である。と

ころが、対象となる芳香族ビニル系樹脂によっては屈折率が高くて使用するジエン系ゴムの屈折率をマトリックス樹脂の値に調整しようとするすると芳香環を有するビニル単量体の比率が高くなり、共重合ゴムのガラス転移温度が高くなってゴムとしての機能が低下する場合がある。そのような場合には、ジエン系ゴムを構成するジエン系単量体と共重合されるビニル単量体の重合に際し、ジエン系単量体からなる層、または、高含量のジエン系単量体からなる層を含有するようにジエン系ゴムを多段で重合することが有利である。たとえば、ジエン系単量体と共重合性単量体を分離して重合し、まず、ジエン系単量体単独または高濃度のジエン単量体を含む単量体混合物を重合し、得られた重合体の存在下に残りの単量体を重合してガラス転移点の低い層を有するゴムを調製することができる。前述の重合順序とは逆の順序で実施する系も有効である。

本発明で使用されるジエン系ゴムは通常の乳化重合により得ることが有利であり、平均粒子径は500～3000 Åが実用的である。平均粒径が500 Å以下のものは通常の乳化重合では安定的に得ることが難しいために現実的でなく、平均粒径が3000 Å以上のものは、重合時間が長くなるために生産性に大きな問題をもつ。

ジエン系ゴムの調製に使用可能な架橋性単量体としては、分子中に2つ以上の重合性官能基を有する化合物、たとえばメタクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、フタル酸ジアリルやその他のジビニル化合物、アリル化合物、ジ(メタ)アクリレート化合物などの公知の架橋性単量体があげられる。連鎖移動剤としては、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタンなどの通常の連鎖移動剤が用いられる。これらは必要に応じて使用されるが、いずれも共役ジエン系単量体(a1)と共重合性ビニル系単量体(a2)の合計100重量部に対して0～3重量部で使用されることが望ましく、3重量部を超えると最終生成物の耐衝撃性が低下するために好ま

しくない。

このようにして得られたジエン系ゴムのラテックスは、酸基含有共重合体ラテックスを添加することによってジエン系ゴム粒子の凝集肥大を行なう。

酸基含有共重合体の組成および肥大処理の方法については、とくに限定するものではない。酸基含有共重合体ラテックスを用いる肥大法は、特開昭56-166217号公報、特開昭58-61102号公報、特開平8-59704号公報、特開平8-157502号公報などに報告されており、これらの方法を適用することができる。しかし、本発明に有利な酸基含有共重合体ラテックスによるゴム粒子の肥大法について鋭意検討の結果、酸基含有共重合体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸のうちから選ばれる少なくとも1種の不飽和酸5～25重量%、アルキル基の炭素数が1～12の少なくとも1種のアルキルアクリレート5～30重量%、アルキル基の炭素数が1～12の少なくとも1種のアルキルメタクリレート20～80重量%、およびこれらと共重合可能なビニル系不飽和結合を有するその他の単量体0～40重量%からなる単量体混合物（合わせて100重量%）を重合させてなるものが有利である。特に、使用される不飽和酸としては、実用面からアクリル酸、メタクリル酸またはそれらの混合物が好ましい。不飽和酸の割合は5～25重量%である。5%未満では肥大能力が乏しく、25重量%以上では凝塊物の生成やラテックスの増粘が起こり、工業的な生産に適さない。

酸基含有共重合体ラテックスは、通常の乳化重合法によって得られる。

酸基含有共重合体の製造に使用されるアルキルアクリレートはアルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸アルキルエステルであり、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチルなどがあげられる。特にアルキル基の炭素数1～8のものが好ましい。

これらは単独または2種以上組み合わせて使用できる。アルキルアクリレートの割合は5～30重量%、好ましくは8～28重量%である。5%未満では肥大能力が低下し、30重量%以上では酸基含有共重合体ラテックス製造時の凝塊物が多くなる。

また、アルキルメタクリレートとしては、メタクリル酸と炭素数1～12の直鎖あるいは側鎖を有するアルコールとのエステルが使用され、かかるアルキルメタクリレートとしてはメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルなどがあげられる。特にアルキル基の炭素数1～8のものが好ましい。これらは単独または2種以上組み合わせて使用できる。アルキルメタクリレートの割合は20～80重量%、好ましくは25～75重量%であり、この範囲外では肥大能力が低下する傾向がある。

酸基含有共重合体の製造に使用される共重合可能なその他のビニル単量体としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体、メタクリル酸アリル、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの分子内に2つ以上の重合性官能基を有する架橋性単量体などがあげられる。これらは1種または2種以上組み合わせて使用される。これら共重合可能なビニル単量体の割合は0～40重量%、好ましくは0～35重量%である。40重量%以上では肥大能力が低下する。

また、必要に応じてn-ドデシルメルカプタンやt-ドデシルメルカプタンなどの連鎖移動剤を単量体混合物に対して0～3重量%使用することができる。

上記単量体混合物を重合させて酸基含有共重合体ラテックスを得るに際し、上記単量体混合物全量のうち、まず、5～90重量%、好ましくは10～70重量%でかつ不飽和酸低含量の単量体混合物を重合させ、ついで

単量体混合物の残部 95～10 重量%、好ましくは 90～30 重量%で、かつ不飽和酸高含量の単量体混合物を重合させるのが好ましい。前段で形成される重合体中の不飽和酸の百分率 a （前段の単量体混合物中の不飽和酸含有率）と後段で形成される重合体中の不飽和酸の百分率 b （後段の単量体混合物中の不飽和酸含有率）との比率 a/b が、0.05～0.95 の範囲となるように重合させる方法が肥大能力の点から好ましい。特に好ましくは a/b は 0.15～0.85 である。さらに、不飽和酸高含量の部分重合させる場合、肥大能力の点から不飽和酸高含量単量体混合物中の不飽和酸量が 10 重量%以上が好ましく、特に 15 重量%以上が好ましい。該比率 a/b が上記範囲外では、酸基含有共重合体ラテックス製造時の凝塊物が著しく多くなり、その上、最終生成物の耐衝撃強度が充分に発現されない。なお、酸基含有共重合体ラテックスの粒子径は 700～2000 Å のものが好ましく、700 Å 以下では肥大能力が弱く、2000 Å 以上では肥大後のゴムの粒子径分布に未肥大のものが多くなり品質低下をきたす。

ジエン系ゴムを上記の酸基含有共重合体ラテックスにより平均粒径 3500～20000 Å に肥大させる場合、酸基含有共重合体ラテックスはジエン系ゴム 100 重量部に対して 0.1～15 重量部（固形分量で）使用される。0.1 重量部未満では未肥大のポリジエン系ゴム粒子の量が多くなり、目的とする平均粒径に肥大させることができない。また、15 重量部を超えると平均粒径のコントロールが困難であり、また、最終生成物の物性を低下させるため好ましくない。さらに未肥大のジエン系ゴムの量が少なく、かつ肥大粒子の平均粒径が比較的均一で安定的に得られるという点から、0.5～5 重量部（固形分）の使用が好ましい。また、耐衝撃強度付与効果を充分に保持するためには、ゴム粒子の平均粒径を 3500～20000 Å、さらに好ましくは 3500～9000 Å に増大することが

好ましい。

つぎに、このようにして得られた凝集肥大ジエン系ゴムを用いて目的とするゴム含有グラフト共重合体(A)を調製する。グラフト共重合体は、平均粒径3500～20000Åの肥大ジエン系ゴム粒子40～85重量部の存在下にビニル単量体60～15重量部(ジエン系ゴム粒子と合わせて100重量部)を乳化重合させて得られる。

グラフト用のビニル単量体としては種々のビニル化合物を使用することができる。たとえばメチルメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステル、なかなずく炭素数1～12のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル、ブチルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル、なかなずく炭素数1～12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、クロロスチレンなどの芳香族ビニル単量体などがあげられる。これらは単独で用いてもよくあるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の樹脂組成物の成形体に透明性が要求される場合には、得られるグラフト共重合体の屈折率と対象とする芳香族ビニル系樹脂の屈折率の差が0.003以内、なかなずく0.0004以内であることが好ましい。差が0.003を超える場合には実質的に不透明のものしか得られない。勿論、ここで言う屈折率は実測値での比較であるが、処方設定の目安としてはポリマーハンドブックなどの文献による屈折率の値から計算で推測して実施するのが便利である。

本発明で使用される熱可塑性樹脂、つまり芳香族ビニル系樹脂(B)は、芳香族ビニル単量体40～100重量%、メタクリル酸エステル60～0重量%およびこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%(合計100重量%)からなる単量体成分を重合せしめて得られる重合体であ

る。透明性を求めない場合には芳香族ビニル系樹脂の組成は特に注意を払わなくてよいが、透明性を望む場合、芳香族ビニル系樹脂の屈折率があまり高くなるとグラフト共重合体の屈折率を芳香族ビニル系樹脂に合わせるためにはジエン単量体の量を少なくせざるを得なくなり、耐衝撃性の付与が難しくなる。したがって、芳香族ビニル系樹脂としては、芳香族ビニル単量体40～80重量%、メタクリル酸エステル60～20重量%およびこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる共重合体が好ましい。芳香族ビニル単量体の含有率が40重量%未満であると芳香族系樹脂としての特徴が損なわれ、剛性が低下するとともに、コスト面でも不利になる。

芳香族ビニル系熱可塑性樹脂の主成分として使用される芳香族ビニル単量体の代表例としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどがあげられる。これらは単独または2種以上組合せて使用することができる。メタクリル酸エステル単量体としては、たとえばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルなどのメタクリル酸アルキルエステル、なかんずくアルキル基の炭素数が1～4のメタクリル酸アルキルエステルが実用的である。これらは単独または2種以上組合せて使用することができる。それらと共重合可能な他のビニル単量体としては、たとえばアクリル酸エステル単量体、特にアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチルなどのアクリル酸アルキルエステルがあげられる。アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物も他のビニル単量体として使用しうる。これらは単独または2種以上組合せて使用することができる。

本発明の耐衝撃性芳香族系樹脂組成物は、酸基含有共重合体ラテックスによって粒径肥大されたゴムを含有するグラフト共重合体(A)5～40重量%と芳香族ビニル系樹脂(B)95～60重量%とを熔融混練して得

られる。その際、各種安定剤、滑剤、顔料、充填剤などの通常の添加剤を芳香族ビニル系樹脂の長所を損なわない程度に使用することができる。このようにして得た熔融混練物を用いて押出成形や射出成形などにより成形品を製造できる。

以下に本発明の組成物を実施例をあげて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において、「部」および「%」は、特にことわりのない限り「重量部」および「重量%」を示す。

以下の実施例において、平均粒子径の測定は日機装（株）製マイクロトラック粒度分析計モデル9230UPAを用いて行なった。

実施例1

(1) ブタジエーン-スチレンゴムの製造

100リットル耐圧重合機中に、水200部、加硫酸カリウム0.2部を入れ、攪拌し十分に窒素置換を行なって酸素を除いた後、オレイン酸ナトリウム1部、ロジン酸ナトリウム2部およびブタジエン60部、スチレン40部を系中に投入し、60℃に昇温し重合を開始した。重合は12時間で終了した。重合転化率は96%、得られたゴムラテックスの平均粒径は860Åであった。

(2) 酸基含有共重合体ラテックスの製造

8リットル重合機に、水200部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.5部を入れ、攪拌し窒素を流しながら、70℃に昇温した。ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.3部、硫酸第一鉄0.0025部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 0.01部を添加し、数分後にメタクリル酸ブチル2部、アクリル酸ブチル23部、メタクリル酸2部、t-ブチルメルカプタン0.125部、クメンハイドロパーオキシド0.025部の混合物を定量ポンプを用い、20部/時の速度で連続的に滴下した。該混合物の添加終了後、さらにメタクリル酸ブチル58部、ア

クリル酸ブチル 2 部、メタクリル酸 13 部、*t*-ドデシルメルカプタン 0.3 部、クメンハイドロパーオキシド 0.08 部の混合物を 20 部/時で滴下し、滴下終了から 1.5 時間後に重合を終了した。重合転化率は 99.7% であり、得られたラテックスの平均粒径は 1050 Å、固形分濃度は 33%、pH は 2.8 であった。

(3) 肥大ゴムの調製

8 リットル重合機中に (1) で製造したブタジエンスチレンゴムラテックス 100 部 (固形分)、水 20 部を入れ、攪拌下で窒素を流しながら 60℃ まで昇温した。水酸化ナトリウム 0.1 部、(2) で製造した酸基含有共重合体のラテックス 3 部 (固形分) を添加し、1 時間攪拌を続け、ブタジエンスチレンゴム粒子を凝集肥大させた。水 200 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.4 部を入れ、さらに 30 分間攪拌し粒径肥大を終了させて平均粒径 6600 Å の肥大ゴムを得た。

(4) 肥大ゴムのグラフト共重合

8 リットル重合機中に (3) で得られたブタジエンスチレン肥大ゴムラテックス 70 部 (固形分) を仕込み窒素気流下攪拌しながら 60℃ まで昇温した。ついで、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.18 部、硫酸第一鉄 0.001 部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 0.004 部を添加し、メタクリル酸メチル 12 部とスチレン 18 部よりなる単量体混合物 30 部に *t*-ブチルハイドロパーオキシド 0.2 部を添加し、定量ポンプを用いて 10 部/時の速度で単量体混合物を連続的に重合機中に滴下した。単量体混合物添加中にラテックスの安定性を保つ目的でジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 0.2 部を 1 時間おきに 4 回重合機中に加えた。単量体混合物添加終了後さらに 1 時間攪拌し、重合を完了させた。重合転化率は 96%、ラテックスの平均粒径は 7600 Å であった。ラテックスにジラウリルー 3, 3'-チオジプロピオネート (DLTP)

および2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)を各0.5部添加後、塩化カルシウム5部を添加して得られたグラフト共重合体を塩析させ、90℃に加熱処理後、脱水乾燥し、乾燥パウダーを得た。グラフト共重合体の屈折率は1.546であった。

(5) 芳香族ビニル系共重合体の製造

以下のようにスチレンおよびメタクリル酸メチルからなる芳香族ビニル共重合体を懸濁重合により製造した。

100リットル重合機に水200部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.02部、リン酸カルシウム1部を入れ、充分な脱酸素の後85℃に昇温し、スチレン55部、メタクリル酸メチル45部、ベンゾイルパーオキサイド0.8部を一括添加し、5時間攪拌し反応を完了させた。得られた重合体を脱水乾燥し、芳香族ビニル樹脂の粉末を得た。屈折率は1.546であった。

(6) 耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物の製造および物性評価

(5)で製造した芳香族ビニル系共重合体75%と、(4)で製造したグラフト共重合体25%およびヒンダードフェノール系安定剤0.1%を混合し、田端機械(株)製HW-40-28押出機を用いて熔融混練し、耐衝撃性ポリスチレン系樹脂組成物のペレットを作成した。さらに本ペレットを三菱重工(株)製160MSP10型射出成形機を用いて、透明性測定用の150mm×100mm×3mmの板とアイゾット衝撃強度測定用ピースを成形した。

得られた試験片を用いて、ASTM D-256に従いアイゾット衝撃強度を、またJIS K 6714に従い曇価を測定し、耐衝撃性および透明性を評価した。耐熱変形温度(HDT)についてはJIS K-7207Aの18.6kg荷重に準じて測定した。

これらの結果を表1に示す。

実施例 2

ブタジエンスチレンゴムの製造においてブタジエン 60 部を先に重合し、得られた重合体の存在下にスチレン 40 部を重合した以外は実施例 1 と同様に実施した。得られた肥大ゴムの平均粒子径は 6100 Å であった。結果を表 1 に示す。

実施例 3

ブタジエンスチレンゴムの製造をブタジエン 60 部を先に重合し、得られた重合体の存在下にスチレン 40 部を重合して行ない、かくして得られたブタジエンスチレンゴム 100 部に対して酸基含有共重合体ラテックス 1.8 部（固形分）を使用した以外は実施例 1 と同様に実施した。得られた肥大ゴムの平均粒子径は 9100 Å であった。結果を表 1 に示す。

比較例 1

実施例 1 の（1）で得られたブタジエンスチレンゴム 70 部の存在下に、酸基含有共重合体ラテックスによるゴム粒子の凝集肥大をすることなしに、メタクリル酸メチル 12 部およびスチレン 18 部を乳化重合し、平均粒子径が 1100 Å のグラフト共重合体を得た。その後は実施例 1 と同様にして芳香族ビニル系樹脂組成物を調製し評価した。結果を表 1 に示す。

比較例 2

実施例 1 の（1）で得られたブタジエンスチレンゴムラテックス 70 部の（固形分）中で、硫酸ナトリウム 2.5 部を添加した後、メタクリル酸メチル 12 部およびスチレン 18 部を重合して平均粒子径 1800 Å のグラフト共重合体を得た。その後、実施例 1 と同様にして芳香族ビニル系樹脂組成物を調製し評価した。結果を表 1 に示す。

比較例 3

酸基含有共重合体ラテックスによる肥大なしに実施例 2 で製造したブタジエンスチレンゴム 70 部の存在下にメタクリル酸メチル 12 部および

スチレン 18 分を乳化重合してグラフト共重合体を得た。平均粒子径は 1100 Å であった。その後は実施例 1 と同様にして芳香族ビニル系樹脂組成物を調製し評価した。結果を表 1 に示す。

比較例 4

実施例 2 で得られたブタジエーン-スチレンゴムラテックス 70 部（固形分）中で、硫酸ナトリウム 2.5 部を添加した後、メタクリル酸メチル 12 部およびスチレン 18 部を重合して平均粒子径 1900 Å のグラフト共重合体を得た。その後は実施例 1 と同様にして芳香族ビニル系樹脂組成物を調製し評価した。結果を表 1 に示す。

比較例 5

芳香族ビニル系共重合体樹脂にグラフト共重合体を添加せずにそのまま使用して実施例 1 と同様にして芳香族ビニル系樹脂組成物を調製し評価した。結果を表 1 に示す。

表 1

	アイゾット衝撃強度 23°C(kg·cm/cm ²)	アイゾット衝撃強度 0°C(kg·cm/cm ²)	曇価 (%)	耐熱変形温度 (°C)
実施例 1	10	6.1	4.7	95
実施例 2	14	9.2	4.1	94
実施例 3	17	11.5	4.9	96
比較例 1	2	1.5	2.5	96
比較例 2	6	2.3	3.5	95
比較例 3	2	1.5	2.3	96
比較例 4	7	2.1	3.6	95
比較例 5	1.8	1.2	1.9	98

実施例 4

(1) ブタジエーン-スチレンゴムの製造

100 リットル耐圧重合機中に、水 200 部、過硫酸カリウム 0.2 部を入れ、攪拌し十分に窒素置換を行なって酸素を除いた後、オレイン酸ナトリウム 1 部、ロジン酸ナトリウム 2 部およびブタジエン 71.5 部とス

チレン 28.5 部を系中に投入し、60℃に昇温し重合を開始した。重合は12時間で終了した。重合転化率は97%、得られたゴムラテックスの平均粒径は890 Åであった。

(2) 肥大ゴムの調製

8リットル重合機中に(1)で製造したブタジエーン-スチレンゴムラテックス100部(固形分)、水20部を入れ、攪拌下で窒素を流しながら60℃まで昇温した。水酸化ナトリウム0.1部、実施例1と同様にして製造した酸基含有共重合体のラテックス3部(固形分)を添加し、実施例1と同様にしてブタジエーン-スチレンゴム粒子を凝集肥大させ、平均粒径6900 Åのブタジエーン-スチレン肥大ゴムを得た。

(3) ブタジエーン-スチレン肥大ゴムのグラフト共重合

8リットル重合機中に(2)のブタジエーン-スチレン肥大ゴムラテックス70部(固形分)を仕込み窒素気流中攪拌下で60℃まで昇温した。ついで、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.18部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸・2Na 0.004部を重合機に添加し、ついでメタクリル酸メチル14.7部とスチレン15.3部よりなる単量体混合物30部を用いて実施例1と同様にしてグラフト重合を行なった。得られたグラフト共重合体の平均粒径は7800 Åであった。また、そのグラフト共重合体の屈折率は1.537であった。

(4) 芳香族ビニル系共重合体の製造

以下のようにスチレン、メタクリル酸メチルおよびアクリロニトリルからなる芳香族ビニル系共重合体を懸濁重合により製造した。

100リットル重合機に水200部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.02部、リン酸カルシウム1部を入れ、充分な脱酸素の後85℃に昇温し、スチレン43.5部、メタクリル酸メチル47.5部、アクリロニトリル9部およびベンゾイルパーオキサイド0.8部を一括添加し、

5時間攪拌し反応を完了させた。さらに脱水乾燥し、スチレン系樹脂を得た。屈折率は1.537であった。

(5) 耐衝撃性芳香族ビニル系樹脂組成物の製造

(4)で製造した芳香族ビニル系共重合体75%と、(3)で製造したグラフト共重合体25%およびヒンダードフェノール系安定剤0.1%を混合し、実施例1と同様にして樹脂組成物を製造、評価した。結果を表2に示す。

比較例6

実施例4の(1)で得られたブタジエーン-スチレンゴムラテックス70部(固形分)中で、硫酸ナトリウム2.5部を添加した後、メタクリル酸メチル16.5部およびスチレン13.5部を重合して平均粒子径1800Åのグラフト共重合体を得た。その後、実施例4と同様にして樹脂組成物を調製し評価した。結果を表2に示す。

比較例7

芳香族ビニル系樹脂にグラフト共重合体を添加しなかった以外は実施例4と同様に行なった。結果を表2に示す。

表 2

	アイゾット衝撃強度 23℃(kg・cm/cm ²)	アイゾット衝撃強度 0℃(kg・cm/cm ²)	曇価 (%)	耐熱変形温度 (℃)
実施例4	14	8.2	4.5	94
比較例6	8.5	2.4	2.8	95
比較例7	2.1	1.3	1.8	98

産業上の利用可能性

本発明の芳香族ビニル系樹脂組成物は芳香族ビニル系樹脂の耐熱性、透明性などの特性を保持しながら、従来より優れた耐衝撃性を有する成形品を与える。

請求の範囲

1. (A) (a1)共役ジエン系単量体50～100重量%、(a2)共役ジエン系単量体と共重合可能なビニル系単量体50～0重量%、(a3)架橋性単量体0～3重量%および(a4)連鎖移動剤0～3重量%を重合して得られる平均粒子径500～3000Åのラテックス状ジエン系ゴム粒子100重量部(固形分)に対して、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびクロトン酸よりなる群から選ばれる少なくとも1種の不飽和酸5～25重量%および該不飽和酸と共重合可能な単量体95～75重量%からなる単量体混合物(合わせて100重量%)を重合させてなる酸基含有共重合体ラテックス0.1～15重量部(固形分)を加えてゴム粒子を凝集肥大させて得られる平均粒径3500～20000Åのラテックス状ジエン系ゴム粒子40～85重量部(固形分)の存在下にビニル系単量体60～15重量部(ジエン系ゴム粒子とビニル系単量体の合計が100重量部)を重合させて得られるグラフト共重合体5～40重量%と、(B) (b1)芳香族ビニル単量体40～100重量部、(b2)メタクリル酸エステル60～0重量部および(b3)それらと共重合可能な他のビニル系単量体0～20重量部[(b1)、(b2)および(b3)の合計100重量部]を重合して得られる芳香族ビニル系重合体95～60重量%よりなる熱可塑性樹脂組成物。
2. 酸基含有共重合体が、前記不飽和酸5～25重量%、アルキル基の炭素数1～12のアルキルアクリレート5～30重量%、アルキル基の炭素数1～12のアルキルメタクリレート20～80重量%およびその他のビニル系単量体0～40重量%からなる共重合体である請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂組成物。
3. ジエン系ゴムが共役ジエン系単量体(a1)およびこれと共重合可能な

ビニル系単量体(a2)を含有する単量体混合物の多段重合生成物であって、ジエン系単量体単独または高濃度のジエン単量体を含有する層を有するジエン系ゴム粒子である請求の範囲第1項または第2項記載の熱可塑性樹脂組成物。

4. 酸基含有共重合体ラテックスが、該ラテックスの調製に使用される前記単量体混合物の重合を、単量体混合物全量の重合転化率が5～90重量%に達するまで不飽和酸低含量の重合体を形成するように行ない、引き続き不飽和酸高含量の重合体を形成するようになつて調製したものである請求の範囲第1、2または3項記載の熱可塑性樹脂組成物。
5. グラフト共重合体(A)と芳香族ビニル系重合体(B)の屈折率の差が0.003以下である請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L25/02, C08L51/04, C08L33/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L25/00-25/18, C08L51/04, C08L33/06-33/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5798414 A (Kanebuchi Kagaku Kogyo), 25 August, 1998 (25.08.98), Claims	1, 2, 4, 5
A	& EP 739942 A1 & JP 8-134312 A Claims	3
X	JP 61-130365 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 18 June, 1986 (18.06.86), Claims; page 4, lower left column, line 20 to lower right column, line 11; working example (Family: none)	1, 2, 4, 5 3
X	JP 11-001522 A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 06 January, 1999 (06.01.99), Claims; Par. Nos. [0008], [0011], [0027] to [0030]; working example (Family: none)	1, 4, 5 2, 3
X	JP 10-245468 A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 14 September, 1998 (14.09.98), Claims (Family: none)	1, 2, 4, 5 3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 September, 2001 (26.09.01)Date of mailing of the international search report
09 October, 2001 (09.10.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L25/02, C08L51/04, C08L33/06		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L25/00-25/18, C08L51/04, C08L33/06-33/12		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5798414 A (kanebuchi kagaku kogyo) 25. 8 月. 1998 (25. 08. 98) claims&EP 739942	1, 2, 4, 5
A	A1&JP 8-134312 A, 特許請求の範囲	3
X	JP 61-130365 A (三菱レイヨン株式会社) 18. 6 月. 1986 (18. 06. 86) 特許請求の範囲, 第4頁左下欄	1, 2, 4, 5
A	第20行-右下欄第11行, 実施例 (ファミリーなし)	3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 26. 09. 01	国際調査報告の発送日 09.10.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 原田 隆興	4 J 9739
	電話番号 03-3581-1101 内線 3455	

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 11-001522 A (鐘淵化学工業株式会社) 06. 1 月. 1999 (06. 01. 99) 特許請求の範囲, 【000 8】, 【0011】, 【0027】-【0030】, 実施例 (ファ ミリーなし)	1, 4, 5 2, 3
X A	JP 10-245468 A (鐘淵化学工業株式会社) 14. 9 月. 1998 (14. 09. 98) 特許請求の範囲 (ファミリー なし)	1, 2, 4, 5 3

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)